




EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG


Anmeldenummer: 82108893.7



Int. Cl.³: C 01 B 33/193



Anmeldetag: 25.09.82



Priorität: 07.11.81 DE 3144299


Veröffentlichungstag der Anmeldung:
18.05.83 Patentblatt 83/20


Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE


Anmelder: Degussa Aktiengesellschaft
Weissfrauenstrasse 9
D-6000 Frankfurt am Main 1(DE)


Erfinder: Nauroth, Peter
Germanusstrasse 8
D-5047 Wesseling(DE)


Erfinder: Esch, Heinz
Bonner Strasse 425
D-5047 Wesseling-Urfeld(DE)


Erfinder: Türk, Günter, Dr.
Liesingstrasse 3
D-6450 Hanau 9(DE)


Fällungskieselsäure mit hoher Struktur und Verfahren zu ihrer Herstellung.


Fällungskieselsäuren, die durch folgende physikalisch-chemischen Stoffdaten gekennzeichnet sind:

BET-Oberfläche				
nach DIN 66131	m ² /g	400-600	400-600	400-600
DBP-Zahl	%	340-380	320-360	310-360
Stampfgewicht				
nach DIN 53194	g/l	180-220	75-120	35- 70
"ALPINE-Siebrück-				
stand" > 63 µm	Gew.-%	25- 60	<0,1	<0,01

gleichzeitigen Zulauf von Wasserglaslösung und Schwefelsäure, unter anhaltendem Scheren mit einer Ekato-Turbine über die gesamte Fällzeit, durch 90 minütige Unterbrechung der Fällung von der 13. bis zur 103. Minute nach einer Gesamtfälldauer von 146 Minuten eine Kieselsäureendkonzentration von 46 g/l einstellt, die Fällungskieselsäuresuspension 12-17 Stunden lang altert, die Fällungskieselsäure mit Hilfe einer Filterpresse aus der Suspension abtrennt, auswäscht, der Filterkuchen mit Wasser und/oder Säure zu einer Suspension mit 10 - 16 Gew.-% Feststoffgehalt verflüssigt, anschließend sprühtrocknet, und entweder gar nicht oder mit einer Querstrommühle oder Strahlmühle vermahlt.

EP 0 078 909 A2

Je nach Kornverteilungskurve können diese Fällungskieselsäuren als Trägerkieselsäuren für Wirkstoffe aller Art, als Antiblockingmittel für Polypropylen- und Polyäthylenfolien als Verdickungskieselsäure in bestimmten polaren Systemen, in denen pyrogene Kieselsäuren wenig Verdickungsleistung zeigen, als hochwirksame Mattierungsmittel für Lacke und als Katalysatorträger sowie als Isolationsmaterialien eingesetzt werden..

Die Fällungskieselsäuren werden hergestellt, indem man in eine auf 40-42°C erwärmte Vorlage aus Wasser unter Konstanthaltung eines pH-Wertes im Bereich von 6-7 durch

- | -

01 81 233 FH

05 Degussa Aktiengesellschaft
6000 Frankfurt am Main 1

10 Fällungskieselsäuren mit hoher Struktur und Verfahren
zu ihrer Herstellung

- Unter der Struktur einer Kieselsäure ist ihre Eigenschaft zu
- 15 verstehen, die den Grad und das Ausmaß der Zusammenlagerung
ihrer Primärteilchen zu Sekundärteilchen, bzw. zu Tertiär-
aggregaten beschreibt. Nach heute gültigen Überlegungen, die
die Charakterisierung der Struktur von Furnace-Rußen betref-
fen, läßt sich durch die Anwendung der Methode der Brabender
- 20 Absorptionszahl nach CABOT auf Fällungskieselsäuren ein ein-
deutiger Zusammenhang zwischen der sogenannten Dibutylphthalat-
Absorptionszahl (in ml/g oder %) und den Struktureigenschaf-
ten aufzeigen (vgl. DE-PS 17 67 332, Spalte 2, Zeilen 45-64).
- 25 Als Stand der Technik sind Kieselsäuretypen bekannt, die sich
im Hinblick auf ihre Struktur von den normalen Kieselsäuren
(Verstärkerfüllstoffe für Gummi) mit durchschnittlichem Struk-
turmaß unterscheiden.
- 30 Es handelt sich hierbei um gefällte Kieselsäuren oder Kiesel-
säuregele, bei denen durch besondere Varianten des Trocknungs-
prozesses Produkte gebildet werden, deren Struktur als erhöht
anzusehen ist. Hierzu gehören die Aerogele (Ullmanns Enzyklo-
pädie der technischen Chemie, III. Auflage, Band 15, Seite 725/
35 1949), die durch überkritische Entwässerung von Kieselsäure-

01 81 233 FH

- 2 -

Organo-Hydrogelen (US-PS 2 245 767) bzw. durch Strahlmahl-
 05 trocknung von Kieselsäurehydrogelen (DE-PS 10 36 220) ge-
 wonnen werden. Ferner sind diejenigen Kieselsäuren und Kie-
 selsäuregele, deren intermiscellare Flüssigkeit vor dem
 Trocknungsschritt aus organischen Lösungsmitteln bzw. Ge-
 mischen solcher Lösungsmittel mit Wasser besteht (US-PS
 10 2 285 449, DE-AS 10 08 717, DE-PS 10 89 736), dieser Gruppe
 zuzurechnen. Des weiteren zählen dazu auch sprühgetrocknete
 Kieselsäuren (NL-AS 65.02791, DE-PS 24 47 613) und schließ-
 lich die durch Scherung erhaltenen Fällungskieselsäuren
 (DE-PA F 14059 VI C/12i, DE-AS 10 00 793, DE-PS 17 67 332).

15

Die nachfolgende Zusammenstellung (Tabelle 1) enthält eine
 vergleichende Übersicht über die Produkte des Standes der
 Technik im Vergleich zur "normalen" Fällungskieselsäure
 mit mittlerer Struktur. Der Übersicht sind zusätzlich die
 20 Daten von drei verschiedenen erfindungsgemäßen Kieselsäuren
 beigefügt. Der Vergleich des Zahlenmaterials führt zu der
 Feststellung, daß es erfindungsgemäß überraschenderweise
 gelungen ist, hochstrukturierte Fällungskieselsäuren und
 Kieselsäuregele mit einer Oberfläche von mehr als 400 m²/g
 25 in Kombination mit einer DBP-Zahl von mehr als 300 % herzu-
 stellen.

Die Erfindung geht von der Aufgabenstellung aus, Fällungskie-
 selsäuren mit hoher DBP-Zahl von > 300% und gleichzeitig hoher
 30 spezifischer Oberfläche von > 400 m²/g durch Umsetzung von Al-
 kalisilikatlösungen mit Säure und/oder säureartig wirkenden
 Stoffen herzustellen. Ein weiteres Ziel der Erfindung ist es,
 die mit obigen physikalisch-chemischen Kenndaten versehenen
 Fällungskieselsäuren in verschiedenen, wenn auch gezielt fest-
 35 gelegten Kornverteilungsformen herzustellen.

01 81 233 FH

05
10
15
20
25
30
35

Tabelle 1 Physikalisch-chemische Kenndaten bekannter Kieselensäuren und Kieselensäuregele mit hoher Struktur und von Kieselensäuren mit normaler Struktur im Vergleich zu den erfindungsgemäßen Kieselensäuren

Physikalisch-chemische Kenngröße:	DE-AS 14 67 019 Ultrasil VN 3	DE-PS 24 47 613 Sipernat 22	DE-PS 17 67 332 HK 400	DE-PS 10 36 220 Sylold 244	US-PS 2 249 767 Santocel 62	Erfindungsgemäße Kieselensäuren		
						Beispiel Nr. 1	Beispiel Nr. 7	Beispiel Nr. 9
BET-Oberfläche (DIN 66131) [m ² /g]	170	180	170	330	240	525	520	522
DBP-Zahl [%]	225	275	285	300	300	380	360	357
Stamfgewicht (DIN 53194) [g/l]	200	230	150	95	40	190	92	45
"ALPINE-Siebrückstand" >63 µm [Gew.-%]	6,0	> 75	< 0,01	< 0,01	< 0,01	25	< 0,1	< 0,01

01 81 233 FH

- 4 -

05 Gegenstand der Erfindung sind Fällungskieselsäuren, die durch folgende physikalisch-chemische Stoffdaten gekennzeichnet sind:

BET-Oberfläche nach DIN 66131	m ² /g	400-600	400-600	400-600
DBP-Zahl	%	340-380	320-360	310-360
Stampfgewicht nach DIN 53194	g/l	180-220	75-120	35- 70
10 "ALPINE-Siebrückstand" > 63 µm	Gew. %	25- 60	< 0,1	< 0,01

Die physikalisch-chemischen Stoffparameter dieser erfindungsgemäßen Fällungskieselsäuren unterscheiden sich somit von denen der höher strukturierten Fällungskieselsäuren und Kieselsäuregele, bzw. -aerogele durch höhere BET-Oberflächen in Kombination mit hohen DBP-Zahlen. Je nach Korverteilungskurve sind diese Fällungskieselsäuren wertvolle, anwendungstechnisch hochwirksame Trägerkieselsäuren für Wirkstoffe aller Art, leistungsfähige Antiblockingmittel für Polypropylen- und Polyäthylenfolien mit sehr guter Transparenz, Verdickungskieselsäuren in bestimmten polaren Systemen, in denen pyrogene Kieselsäuren wenig Verdickungsleistung zeigen, hochwirksame Mattierungsmittel für Lacke und brauchbare Katalysatorträger sowie Isolationsmaterialien.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Fällungskieselsäuren mit den folgenden aufgeführten physikalisch-chemischen Daten:

30 BET-Oberfläche nach DIN 66131	m ² /g	400-600	400-600	400-600
DBP-Zahl	%	340-380	320-360	310-360
Stampfgewicht nach DIN 53194	g/l	180-220	75-120	35- 70
"ALPINE-Siebrückstand" > 63 µm	Gew. %	25- 60	< 0,1	< 0,01

35

01 81 233 FH

- 5 -

05 welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man in eine auf
40 - 42°C erwärmte Vorlage aus Wasser unter Konstanthal-
tung eines pH-Wertes im Bereich von 6 - 7 durch gleichzei-
tigen Zulauf von Wasserglaslösung und Schwefelsäure, unter
anhaltendem Scheren mit einer Ekato-Turbine über die ge-
samte Fällzeit, durch 90-minütige Unterbrechung der Fällung
10 von der 13. bis zur 103. Minute nach einer Gesamtfälldauer
von 146 Minuten eine Kieselsäureendkonzentration von 46 g/l
einstellt, die Fällungskieselsäuresuspension 12 - 17 Stunden
lang altert, die Fällungskieselsäure mit Hilfe einer Filter-
presse aus der Suspension abtrennt, auswäscht, den Filter-
15 kuchen mit Wasser und/oder Säure zu einer Suspension mit
10 - 16 Gew.-% Feststoffgehalt verflüssigt und anschließend
sprühtrocknet.

20 Die so erhaltene Fällungskieselsäure weist die physikalisch-
chemischen Kenndaten gemäß Anspruch 1 auf. Diese Fällungs-
kieselsäure kann mit einer Querstrommühle vermahlen werden.
Sie weist dann die physikalischen Kenndaten gemäß Anspruch 3
auf. Wird die Fällungskieselsäure gemäß Anspruch 1 jedoch mit-
tels einer Strahlmühle vermahlen, so weist sie die physika-
25 lisch-chemischen Kenndaten gemäß Anspruch 5 auf.

Die besonderen Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens zur
Herstellung der erfindungsgemäßen Fällungskieselsäuren, die
sich günstig auf die Wirtschaftlichkeit des neuen Verfahrens
30 auswirken, sind die folgenden:

- Der im Vergleich zu Fällungskieselsäuren mit hohen
spezifischen Oberflächen hohe Feststoffgehalt im
Filterkuchen mit 16 - 17 Gew.-% reduziert die
Trocknungskosten und damit den Energiebedarf des
35 Herstellverfahrens.

01 81 233 FH

- 6 -

05 - Die überraschend niedrigen Waschzeiten, die im Vergleich zu Fällungskieselsäuren mit hohen spezifischen Oberflächen bisher nicht beobachtet wurden, bewirken, daß der Waschwasserbedarf niedrig ist und eine erhebliche Steigerung der Filterpressenkapazität zu erreichen ist.

10 Die erfindungsgemäßen Kieselsäuren sowie die Verfahren zu ihrer Herstellung werden anhand der folgenden Beispiele näher erläutert und beschrieben:

15 Beispiel 1

In einem 75 m³-Holzbottich, der als Fällbehälter dient und der mit einem MIG-Balkenrührwerk und einer Ekato-Scherturbine ausgerüstet ist, werden 60 m³ Wasser mit einer Temperatur von 40°C vorgelegt. In diese Vorlage fließen gleichzeitig mit einer Geschwindigkeit von 9,8 m³/h handelsübliches Wasserglas (SiO₂ . 26,8 Gew.-% Na₂O : 8,0 Gew.-%, Modul = 3,35) und konzentrierte Schwefelsäure (96 %ig) mit einer Geschwindigkeit von 0,98 m³/h ein. Dabei wird die Säure über die Turbine zugesetzt, die mit Fällungsbeginn in Betrieb gesetzt wird. Während dieser Zugabe wird der pH-Wert der Fällvorlage bei 6,0 gehalten. Nach der 13. Fällminute - d.h. bei sich abzeichnendem Viskositätsanstieg - wird die Zugabe von Wasserglas und Säure für die Dauer von 90 Minuten lang unterbrochen. Während dieser Unterbrechungsphase wird weiter mit der Ekatoturbine geschert. Ab der 103. Minute wird die Zugabe von Wasserglas unter Einhalten der obengenannten Zugabegeschwindigkeiten und des pH-Wertes bis zur 146. Minute fortgesetzt. Der Feststoffgehalt der Fällungssuspension liegt dann bei 46 g/l. Die Temperatur kann je nach äußeren Temperaturbe-

35

01 81 233 FH

- 7 -

- dingungen einen Wert von 42 - 49°C angenommen haben. Der End-
- 05 pH-Wert liegt bei 6,0. Insgesamt werden 9,1 m³ Wasserglas und 0,91 m³ Schwefelsäure umgesetzt. Die Suspension wird in einem Zwischenbehälter vor dem Abpressen 15 Stunden lang gealtert. Im Anschluß an diese Alterungsphase wird die Suspension mittels 4 Filterpressen filtriert. Dabei beträgt die
- 10 Füllzeit bei einem Enddruck von 3,3 bar 1 Stunde. Nach einer sehr kurzen Waschzeit von nur 1,5 Stunden stellt sich ein Leitfähigkeitswert des abfließenden Filtrats von 1050 µS ein, nach 4 Stunden Waschzeit ein solcher von 280 µS. Der Feststoffgehalt des erhaltenen Filterkuchens liegt bei 16,5 - 17 Gew.-%.
- 15 Er wird mit Wasser unter Einwirkung von Scherkräften verflüssigt und weist danach einen Feststoffgehalt von 11 Gew.-% auf. Im Anschluß an die Verflüssigung wird die Kieselsäuresuspension mittels einer rotierenden Scheibe zerstäubt und mit heißen Verbrennungsgasen getrocknet.
- 20 Die Kenndaten des unvermahlenden Produktes finden sich in Tabelle 2.

Beispiel 2

- 25 Eine Fällungskieselsäure wird gemäß Beispiel 1 hergestellt. Dabei wird abweichend von Beispiel 1 die Alterungszeit auf eine Dauer von insgesamt 16 Stunden erhöht, was bei gleicher Strukturmaßzahl zu einer herabgesetzten BET-Oberfläche führt.
- 30 Die Kenndaten der unvermahlenden Kieselsäure finden sich in Tabelle 2.

01 81 233 FH

- 8 -

Beispiel 3

- 05 Die Herstellung der Fällungskieselsäure erfolgt gemäß Beispiel 1. Abweichend wird die Alterungszeit auf 13 Stunden herabgesetzt und gleichzeitig der Feststoffgehalt von 11 auf 13 Gew.-% erhöht.
- 10 Die Kenndaten der unvermahlenden Kieselsäure sind der Tabelle 2 zu entnehmen.

Beispiel 4

- 15 Es werden die Bedingungen des Beispiels 1 eingehalten. Lediglich der Feststoffgehalt des zur Sprühtrocknung gelangenden verflüssigten Filterkuchens wird auf 12 % erhöht.
- Die Kenndaten der unvermahlenden Kieselsäure finden sich in Tabelle 2.

20 Beispiel 5

- Die Herstellung dieser Kieselsäure erfolgt gemäß Beispiel 1. Geändert wird nur die Alterungszeit von 15 auf 17 Stunden, Des weiteren wird der Filterkuchen mit wenig verdünnter Schwefelsäure und wenig Wasser verflüssigt und die anfallende Suspension mit einem Feststoff von 16 Gew.-% zur Sprühtrocknung gebracht. Die im Feststoff enthaltene freie Säure wird durch Ammoniakgas neutralisiert.
- 25 Die Kenndaten der unvermahlenden Kieselsäure finden sich in Tabelle 2.

30

Beispiel 6

- Die unvermahlene, sprühgetrocknete Kieselsäure des Beispiels 5 wird auf einer ALPINE-Querstrommühle vom Typ UP 630 vermahlen. Es resultiert ein Produkt, dessen physikalisch-chemischen
- 35 Daten in Tabelle 2 aufgeführt sind.

01 81 233 FH

- 9. -

05 Beispiel 7

Die gemäß Beispiel 1 erhaltene sprühgetrocknete Fällungskieselsäure wird mittels einer ALPINE-Querstrommühle vom Typ UP 630 vermahlen. Die Daten dieser Kieselsäure befinden sich in Tabelle 2.

10

Beispiel 8

Die gemäß Beispiel 3 erhaltene unvermahlene, sprühgetrocknete Fällungskieselsäure wird mittels einer ALPINE-Querstrommühle vom Typ UP 630 vermahlen. Die Kenndaten dieser Kieselsäure sind in der Tabelle 2 aufgeführt.

15

Beispiel 9

Die Kieselsäure des Beispiels 1 wird mittels einer Luftstrahlmühle vom Typ Microgrinding MC 500 vermahlen, dabei wird eine Leistung von 100 kg/h bei einem Mahlluftdruck von 7 bar eingehalten. Die Kenndaten dieser Kieselsäure sind ebenfalls in Tabelle 2 aufgeführt.

20

25 Beispiel 10

Die Fällungskieselsäure gemäß Beispiel 5 wird nach Maßgabe der Bedingungen des Beispiels 9 luftstrahlvermahlen. Es resultieren Daten, die in Tabelle 2 enthalten sind.

30

Beispiel 11 (Vergleichsbeispiel)

Dieses Beispiel zeigt die Überlegenheit der erfindungsgemäßen Kieselsäuren im Vergleich zu bekannten hochoberflächigen Kieselsäuren anhand der verbesserten Filtrations- und Waschgeschwindigkeit auf Filterpressen.

35

01 81 233 FH

- 10. -

05 Gemäß DE-AS 15 17 900 (Spalten 2/3, Zeilen 53-68/1-7) wird eine Fällungskieselsäure mit einer spezifischen Oberfläche von 670 m²/g hergestellt.

Die Daten des Filtrationsvorganges zeigt Tabelle 3.

10 Dort werden diese Filtrationsdaten den Filtrationsdaten der erfindungsgemäßen Kieselsäure gemäß Beispiel 3 gegenübergestellt. Diese weist eine annähernd gleiche Leitfähigkeit, die an der getrockneten Fällungskieselsäure bestimmt wurde, auf.

15 Das Vergleichsbeispiel zeigt die überraschend hohe Einsparung an Waschwasser und Filterpressenkapazität. Das erfindungsgemäße Verfahren gestattet somit die Herstellung von Fällungskieselsäuren mit hoher Oberfläche zu äußerst wirtschaftlichen Bedingungen.

20 Die physikalisch-chemischen Stoffdaten wie spezifische BET-Oberfläche, DBP-Zahl und Stampfgewicht werden nach DIN-Methoden bestimmt.

25 Die Leitfähigkeit in 4 %iger wässriger Dispersion wird gemäß DE-OS 26 28 975, Seite 16 bestimmt.

Der "ALPINE-Siebrückstand" wurde wie folgt ermittelt:

30 Zur Bestimmung des Siebrückstandes wird die Kieselsäure durch ein 500 µ-Sieb abgesiebt, um eventuell vorhandene Entlüftungsknoten zu zerstören. Dann werden 10 g des gesiebten Materials auf ein bestimmtes Luftstrahlsieb gegeben und bei 200 mm Wassersäule-Unterdruck abgesiebt. Die Siebung ist beendet, wenn der Rückstand konstant bleibt, was meistens am rieselfähigen

35

01 81 233 FH

- || -

Aussehen zu erkennen ist. Zur Sicherheit siebt man noch eine
05 Minute länger. Im allgemeinen dauert der Siebvorgang 5 Minuten.
Bei eventuell sich bildenden Agglomeraten wird der Siebvorgang kurz unterbrochen und die Agglomerate mit einem Pinsel unter leichtem Druck zerstört. Nach der Siebung wird der Siebrückstand vorsichtig vom Luftstrahlsieb abgeklopft und
10 zurückgewonnen.

-15-

15

20

25

30

35

01 81 233 FH

- 12 -

05

10

15

20

25

30

35

Tabelle 2 Physikalisch-chemische Kenndaten der gemäß Beispielen 1 - 10 hergestellten Fällungskieselsäuren

Physikalisch-chemische Kenngröße:	Beispiele-Nr.									
	1*	2*	3*	4*	5*	6**	7**	8**	9***	10***
BET-Oberfläche DIN 66131 [m ² /g]	525	460	595	525	418	411	520	590	522	415
DBP-Zahl DIN 53601 [%]	380	378	362	372	346	331	360	355	357	322
Stampfgewicht DIN 53194 [g/l]	190	190	196	200	203	100	92	94	45	52
"ALPINE"- Siebrückstand ≥ 63 µm [Gew.-%]	25	26	60	56	54	≤ 0,1	≤ 0,1	≤ 0,1	≤ 0,01	≤ 0,01

- * unvermahlene Kieselsäure
- ** ALPINE-Querstrommühle - vermahlene Kieselsäure
- *** Luftstrahlmühle - vermahlene Kieselsäure

01 81 233 FH

- 13 -

Tabelle 3

05 Filtration und Waschvorgang von hochoberflächigen Kieselensäuren gemäß DE-AS 15 17 900 und erfindungsgemäßer Kieselensäure

Parameter?	Fällungskieselensäure gemäß DE-AS 15 17900	erfindungsgemäße Fäll- ungskieselensäure nach Beispiel 3
10 Spezifischer Oberfläche m ² /g	670	595
15 Füllzeit der Filterpresse, Stunden	3	1,5
20 Waschzeit, Stunden	36	1,5
25 Filterkuchen- Feststoffgehalt Gew. %	16	16,5
30 Leitfähigkeit der trockenen Kieselensäure µS (in 4 %iger wässriger Phase)	ca. 800	ca. 1000

35

01 81 233 FH

- 1 -

05 Degussa Aktiengesellschaft
 6000 Frankfurt am Main 1

10 Fällungskieselsäuren mit hoher Struktur und Verfahren
 zu ihrer Herstellung

Patentansprüche

15

1. Fällungskieselsäure, gekennzeichnet durch die folgenden
 physikalisch-chemischen Kenndaten:

20	BET-Oberfläche nach DIN 66131	m ² /g	400-600
	DBP-Zahl nach DIN 53601	%	340-380
	Stampfgewicht nach DIN 53 194	g/l	180-220
	"ALPINE-Siebrückstand" > 63 µm	Gew.-%	25- 60

25

2. Verfahren zur Herstellung der Fällungskieselsäure mit den
 folgenden physikalisch-chemischen Kenndaten:

30	BET-Oberfläche nach DIN 66131	m ² /g	400-600
	DBP-Zahl nach DIN 53601	%	340-380
	Stampfgewicht nach DIN 53194	g/l	180-220
	"ALPINE-Siebrückstand" > 63 µm	Gew.-%	25- 60

dadurch gekennzeichnet, daß man in eine auf 40°C - 42°C
 erwärmte Vorlage aus Wasser unter Konstanthaltung eines
 pH-Wertes im Bereich von 6 - 7 durch gleichzeitigen Zu-

35

- 2 -

01 81 233 FH

- 2. -

05 lauf von Wasserglaslösung und Schwefelsäure, unter anhaltendem Scheren über die gesamte Fällzeit, durch 90-minütige Unterbrechung der Fällung von der 13. bis zur 103. Minute nach einer Gesamtfälldauer von 146 Minuten eine Kieselsäureendkonzentration von 46 g/l einstellt, die Fällungskieselsäuresuspension 12 - 17 Stunden lang altert, die Fällungskieselsäure mit Hilfe einer Filterpresse aus der Suspension abtrennt, auswäscht, den Filterkuchen mit Wasser und/oder Säure zu einer Suspension mit 10 - 16 Gew.-% Feststoffgehalt verflüssigt und anschließend sprühtrocknet.

15 3. Fällungskieselsäure gekennzeichnet durch die folgenden physikalisch-chemischen Kenndaten:

	BET-Oberfläche nach DIN 66131	m ² /g	400-600
	DBP-Zahl nach DIN 53601	%	320-360
20	Stampfgewicht nach DIN 53194	g/l	75-120
	"ALPINE-Siebrückstand" > 63 µm	Gew.-%	< 0,1

4. Verfahren zur Herstellung der Fällungskieselsäure mit den folgenden physikalisch-chemischen Kenndaten:

25	BET-Oberfläche nach DIN 66131	m ² /g	400-600
	DBP-Zahl nach DIN 53601	%	320-360
	Stampfgewicht nach DIN 53194	g/l	75-120
	"ALPINE-Siebrückstand" > 63 µm	Gew.-%	< 0,1

30

dadurch gekennzeichnet, daß man nach Anspruch 2 verfährt und die Fällungskieselsäure im Anschluß an die Sprühtrocknung auf einer ALPINE-Querstrommühle vermahlt.

35

-3-

- 3. -

01 81 233 FH

5. Fällungskieselsäure, gekennzeichnet durch die folgenden physikalisch-chemischen Kenndaten:

05	BET-Oberfläche nach DIN 66131	m ² /g	400-600
	DBP-Zahl nach DIN 53601	%	310-360
	Stampfgewicht nach DIN 53194	g/l	35- 70
10	"ALPINE-Siebrückstand" > 63 µm	Gew.-%	< 0,01

6. Verfahren zur Herstellung der Fällungskieselsäure mit folgenden physikalisch-chemischen Kenndaten:

15	BET-Oberfläche nach DIN 66131	m ² /g	400-600
	DBP-Zahl nach DIN 53601	%	310-360
	Stampfgewicht nach DIN 53194	g/l	35- 70
	"ALPINE-Siebrückstand" > 63 µm	Gew.-%	< 0,01

20 dadurch gekennzeichnet, daß man nach Anspruch 2 verfährt und die Fällungskieselsäure im Anschluß an die Sprühtrocknung auf einer Strahlmühle vermahlt.

-4-

25

30

35

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 82108893.7

(51) Int. Cl.³: **C 01 B 33/193**

(22) Anmeldetag: 25.09.82

(30) Priorität: 07.11.81 DE 3144299

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
18.05.83 Patentblatt 83/20

(88) Veröffentlichungstag des später
veröffentlichten Recherchenberichts: 10.10.84

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

(71) Anmelder: Degussa Aktiengesellschaft
Weissfrauenstrasse 9
D-6000 Frankfurt am Main 1(DE)

(72) Erfinder: Nauroth, Peter
Germanusstrasse 8
D-5047 Wesseling(DE)

(72) Erfinder: Esch, Heinz
Bonner Strasse 425
D-5047 Wesseling-Urfeld(DE)

(72) Erfinder: Türk, Günter, Dr.
Liesingstrasse 3
D-6450 Hanau 9(DE)

(54) **Fällungskieselsäure mit hoher Struktur und Verfahren zu ihrer Herstellung.**

(57) Fällungskieselsäuren, mit definierten physikalisch-chemischen Stoffdaten, insbesondere hohes BET-Oberfläche nach DIN 66131 und DBP-Zahl nach DIN 53601, Dibutylphylitalat-Absorptionzahl werden hergestellt, indem man in eine auf 40-42°C erwärmte Vorlage aus Wasser unter Konstanthaltung eines pH-Wertes im Bereich von 6-7 durch gleichzeitigen Zulauf von Wasserglaslösung und Schwefelsäure, unter anhaltendem Scheren mit einer Ekato-Turbine über die gesamte Fällzeit, durch 90 minütige Unterbrechung der Fällung von der 13. bis zur 103. Minute nach einer Gesamtfälldauer von 146 Minuten eine Kiesselsäureendkonzentration von 46 g/l einstellt, die Fällungskieselsäuresuspension 12-17 Stunden lang altert, die Fällungskieselsäure mit Hilfe einer Filterpresse aus der Suspension abtrennt, auswäscht, den Filterkuchen mit Wasser und/oder Säure zu einer Suspension mit 10-16 Gew.-% Feststoffgehalt verflüssigt, anschließend sprühtrocknet, und entweder gar nicht oder mit einer Querstrommühle oder Strahlmühle vermahlt.

EP 0 078 909 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0078909
Nummer der Anmeldung

EP 82 10 3893

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)
X	DE-B-2 414 478 (DEGUSSA) * Ansprüche 1, 8 *	1, 3, 5, 6	C 01 B 33/193
A	DE-B-1 299 617 (DEGUSSA) * Spalte 3, Zeile 52 - Spalte 4, Zeile 31; Beispiel *	1, 2	
A	US-A-4 067 954 (A. VÖLLING) * Anspruch 2 *	3, 5	
A	DE-B-2 522 486 (SIFRANCE)		
D, A	DE-C-1 767 332 (DEGUSSA)		
A	DE-A-1 567 627 (KONINKLIJKE ZWAVELZUURFABRIEKEN) & NL-A-6 502 791 (Kat. D, A)		C 01 B 33/00 C 09 C 1/00 B 01 J 20/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenon BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 26-06-1984	KESTEN W ^{Prüfer}
<div>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</div> <div>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</div> <div>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</div>			

EPA Form 1503 03.82